

学校编码: 10384
学号: 20720091150053

分类号__密级__
UDC__

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

新型无卤含磷/硼-磷阻燃剂的制备及其在环氧树脂中
的应用

**Preparation of novel halogen-free flame retardants
containing phosphorus or boron-phosphorus and their
application in epoxy**

杨娟

指导教师姓名: 黄雅熙副教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2012 年 6 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

环氧树脂材料 (EP) 具有优异的粘结性能、良好的介电性能、低固化收缩率及工艺配方可设计性等特性, 广泛应用于建筑、电子电器和航空等诸多领域。但是, 由于其固有的易燃性和脆性, 环氧树脂的应用受到诸多限制。近年来, 行业和环保要求日益严格, 这一问题越发突出。因此, 研发兼具无卤阻燃和增韧性能的环氧树脂添加剂成为研究热点之一。本课题从材料设计的角度出发, 以具有不同碳链长度的有机胺 (C_nA , $n=12,14,16,18$) 为模板, 一步法制备了既含柔性链段又含 (硼) 磷无机层的层状有机胺 (硼) 磷酸盐, 并研究了其对环氧树脂基材的热稳定性、阻燃性能和冲击韧性的影响。主要内容如下:

(1) 采用一步法制备了两类新型无卤含 (硼) 磷阻燃剂长链胺磷酸 (C_nAP) 和长链胺硼磷酸盐 (C_nABP), 探索了合成条件对产物物相结构的影响, 制备出层间有机分子分别具有 monolayer 和 bilayer 结构的 mono- C_nAP /mono- C_nABP 及 bi- C_nAP /bi- C_nABP 。

(2) 采用熔融混合法制得了 EP/ C_nAP 复合材料和 EP/ C_nABP 复合材料, 研究了阻燃剂种类及用量对复合材料的热稳定性和阻燃性能的影响。实验结果显示, 相同添加量下具有 monolayer 结构的阻燃剂通常比具有 bilayer 结构的阻燃剂阻燃效果好; 具有 monolayer 结构的 C_nAP 和 C_nABP 在低添加量单组份添加时, LOI 值达到阻燃级标准, 燃烧热释放速率峰值 (PHRR) 和总释放热量 (THR) 有效减少; 当 $n \geq 12$, 有机胺的碳链长度对阻燃剂的性能没有明显影响。

(3) 采用了锥形量热仪 (CCT)、扫描电镜 (SEM) 和热重-质谱联用 (TG-MS) 对 EP/mono- $C_{12}AP$ 复合材料和 EP/mono- $C_{12}ABP$ 复合材料阻燃机理进行了研究。根据实验结果推断, EP/mono- $C_{12}AP$ 复合材料阻燃机理主要是凝聚相阻燃, 而 EP/mono- $C_{12}ABP$ 复合材料不仅有凝聚相阻燃作用还存在气相阻燃作用。

(4) 采用摆锤式冲击实验机对 EP/mono- $C_{12}AP$ 复合材料和 EP/mono- $C_{12}ABP$ 复合材料进行了无缺口简支梁冲击试验。结果显示, 在低添加量 ($\leq 5\%$) 时, 随着阻燃剂质量百分数的增加复合材料的抗冲击强度也增加。

综上所述, 本文用一步法制备了新型无卤含 (硼) 磷阻燃剂 C_nAP 和 C_nABP ,

研究了长链胺（硼）磷酸盐对环氧基复合材料阻燃性能、热稳定性和冲击韧性的影响，实验结果显示长链胺（硼）磷酸盐具有高效、阻燃、环保、增韧等特性。本文的研究为开发环保、高效和增韧环氧树脂基材的阻燃剂提供了新思路，对深入研究有机-无机杂化型阻燃剂与环氧树脂基材的复合材料的降解方式和燃烧特性提供了实验基础，具有重要的理论和应用价值。

关键词：阻燃 无卤 环氧树脂 磷 硼

Abstract

Epoxy (EP) is being widely used in various fields, such as aerospace, electronic industries, and construction, which mostly attributed to its excellent adhesion to many substrates, electrical insulating property, low cure shrinkage, and great freedom in formulation design. However, the inherent flammability and brittleness of neat EP limited its application in many occasions. As is known, the most effective way to improve the fire resistance is to add flame retardants into neat EP while the toughness of EP can be improved by introducing flexible aliphatic chains to adsorb energy or inorganic particles to hinder crack propagation. Recently, in order to meet the more and more stringent requirements of industry and environmental protection, halogen-free phosphorus-containing flame retardants have attracted researchers' great interest. With the guidance of material design theory, we developed novel halogen-free layered organo-(boro)phosphates containing both flexible aliphatic groups and (boro)phosphate groups, aiming to simultaneously improve the flame retardancy and toughness of EP.

The main contents of this paper are as follows.

(1) Two types of promising flame retardants layered organo-(boro)phosphates, *n*-alkylamine phosphate (C_nAP) and *n*-alkylamine borophosphate (C_nABP), were synthesized by one-spot method using alkyl amines (C_nA , $n=12,14,16,18$) as templates. Influence of synthesis conditions on the structure of C_nAP and C_nABP was studied. Mono- C_nAP /mono- C_nABP and bi- C_nAP /bi- C_nABP with monolayer and bilayer organic molecule arrangements, respectively, were obtained.

(2) EP/ C_nAP composites and EP/ C_nABP composites were prepared by melt mixing using the above synthesized layered organo-(boro)phosphates as additives. Effects of additives' structure and loading on the flame retardant properties of EP composites were studied using different testing methods. The experimental results show: a) Mono- C_nAP /mono- C_nABP have superior flame retardancy over

bi- C_n AP/bi- C_n ABP. b) C_n AP and C_n ABP which possesses monolayer structure can improve the flame retardancy of composites at a low loading. For example, with 5% monolayer- C_{12} AP or monolayer- C_{12} ABP incorporated into EP matrix, LOI value has achieved 27.5 or 27.0. Compared with neat EP, total heat release (THR), peak of heat release rate (PHRR), and smoke release of EP/ C_n AP composite and EP/ C_n ABP composites was significantly reduced, respectively. c) The length of alkyl spacer has no important influence on the flame retardancy of layered organo-(boro)phosphates.

(3) The possible mechanism of flame retardant was studied by using Cone calorimeter test (CCT), Thermogravimetric-Mass spectrometry (TG-MS), and Scanning electron microscopy (SEM). It was found that the flame retardant mechanism of EP/mono- C_{12} AP composites was due to the protective foam-like char in solid phase while the flame retardant mechanism of EP/mono- C_{12} ABP composites was attributed to not only the protective char in solid phase but also boron oxides in gas phase which would capture the reactive olefin fragment.

(4) Impact strength values of EP/mono- C_{12} AP composites and EP/mono- C_{12} ABP composites were collected from unnotched Charpy impact strength testing. The experimental data indicated that the impact strength increased as the mass percentage of mono- C_{12} AP or mono- C_{12} ABP increased at low loading.

In summary, two types of novel halogen-free flame retardants, C_n AP and C_n ABP, were prepared by one-spot method and the properties of the corresponding flame retardanted epoxy were studied. It was found that values of LOI and impact strength increased while the values of total heat release and heat release rate were reduced, which indicated that C_n AP and C_n ABP could simultaneously enhance the flame retardancy and impact toughness of filled EP composites. This study opens a new door for the development of novel flame retardants, and we believe that more and more novel flame retardant with bi- or multi-function will be realized in the near future.

Keywords: flame retardant; epoxy; halogen-free; phosphorus; boron

缩略语

简记符号	名称解释
$C_nA(n=12,14,16,18)$	$n=12$,十二烷基胺; $n=14$,十四烷基胺; $n=16$,十六烷基胺; $n=18$,十八烷基胺
$C_nAP(n=12,14,16,18)$	$n=12$,十二胺磷酸盐; $n=14$,十四胺磷酸 盐; $n=16$,十六胺磷酸盐; $n=18$,十八胺 磷酸盐
$C_nABP(n=12,14,16,18)$	$n=12$,十二胺硼磷酸盐; $n=14$,十四胺硼 磷酸盐; $n=16$,十六胺硼磷酸盐; $n=18$, 十八胺硼磷酸盐
mono- C_nAP	monolayer 结构的长链胺磷酸盐
bi- C_nAP	bilayer 结构的长链胺磷酸盐
mono- C_nABP	monolayer 结构的长链胺硼磷酸盐
bi- C_nABP	bilayer 结构的长链胺硼磷酸盐
EP	未阻燃环氧树脂
DDM	二氨基二苯甲烷
EP/ C_nAP	长链胺磷酸盐-环氧树脂复合材料
EP/ C_nABP	长链胺硼磷酸盐-环氧树脂复合材料
EMC ₁₂ AP-1.5	在环氧树脂中添加质量百分数为 1.5% 的 monolayer 的十二胺磷酸盐所得复合 材料
EMC ₁₂ AP-5	在环氧树脂中添加质量百分数为 5%的 monolayer 的十二胺磷酸盐所得复合材 料
EMC ₁₂ AP-10	在环氧树脂中添加质量百分数为 10% 的 monolayer 的十二胺磷酸盐所得复合 材料

EBC ₁₂ AP-1.5	在环氧树脂中添加质量百分数为 1.5% 的 bilayer 的十二胺磷酸盐所得复合材料
EBC ₁₂ AP-5	在环氧树脂中添加质量百分数为 5% 的 bilayer 的十二胺磷酸盐所得复合材料
EBC ₁₂ AP-10	在环氧树脂中添加质量百分数为 10% 的 bilayer 的十二胺磷酸盐所得复合材料
EMC ₁₂ BP-0.8	在环氧树脂中添加质量百分数为 0.8% 的 monolayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料
EMC ₁₂ BP-1.5	在环氧树脂中添加质量百分数为 1.5% 的 monolayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料
EMC ₁₂ BP-3	在环氧树脂中添加质量百分数为 3% 的 monolayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料
EMC ₁₂ BP-5	在环氧树脂中添加质量百分数为 5% 的 monolayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料
EMC ₁₂ BP-10	在环氧树脂中添加质量百分数为 10% 的 monolayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料
EMC ₁₂ BP-20	在环氧树脂中添加质量百分数为 20% 的 monolayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料
EBC ₁₂ BP-3	在环氧树脂中添加质量百分数为 3% 的 bilayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料
EBC ₁₂ BP-5	在环氧树脂中添加质量百分数为 5% 的 bilayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料
EBC ₁₂ BP-10	在环氧树脂中添加质量百分数为 10% 的 monolayer 的十二胺硼磷酸盐所得复合材料

EMC ₁₄ BP-3	在环氧树脂中添加质量百分数为 3%的 mono layer 的十四胺硼磷酸盐所得复合材料
EMC ₁₆ BP-3	在环氧树脂中添加质量百分数为 3%的 mono layer 的十六胺硼磷酸盐所得复合材料
EMC ₁₈ BP-3	在环氧树脂中添加质量百分数为 3%的 mono layer 的十八胺硼磷酸盐所得复合材料
EBC ₁₄ BP-3	在环氧树脂中添加质量百分数为 3%的 bilayer 的十四胺硼磷酸盐所得复合材料
EBC ₁₆ BP-3	在环氧树脂中添加质量百分数为 3%的 bilayer 的十六胺硼磷酸盐所得复合材料
EBC ₁₈ BP-3	在环氧树脂中添加质量百分数为 3%的 bilayer 的十八胺硼磷酸盐所得复合材料
EBPO-1.5	在环氧树脂基中添加质量百分数为 1.5%的未有机修饰的 BPO ₄ 所得复合材料
XRD	X 射线粉末衍射分析
SEM	扫描电子显微镜
IR	红外光谱分析
ICP	电感耦合等离子体原子发射光谱分析
LOI	极限氧指数分析
TGA	热重分析
DTG	微商热重分析
TG-MS	热重-质谱联用分析
CCT	锥形量热仪分析
T _{-5%}	热失重曲线上失重 5%对应温度点

T_{\max}	微商热重曲线上最大失重速率对应温度点
TTI	材料点燃时间
THR	总热释放量，与 HRR 数学相关
THE	燃烧结束释放的热量总量，与失重量相关
HRR	热释放速率
PHRR	热释放速率峰值
SEA	比消光面积，表示挥发单位质量的材料所产生的烟量
EHC	有效燃烧热，定义为热释放速率与质量损失速率之比
FIGRA	热释放速率峰值除以到达峰值所用时间
TSR	每单位 m^2 样品释放的烟雾总量

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
缩略语.....	V
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 常用阻燃剂及阻燃机理.....	2
1.3 环氧树脂的阻燃与增韧.....	6
1.4 选题意义.....	10
1.5 本文的主要研究内容.....	11
参考文献.....	12
第二章 实验部分	21
2.1 材料制备.....	21
2.2 实验分析手段及相关设备.....	24
参考文献.....	29
第三章 C _n AP 阻燃剂的制备、表征及 Epoxy/C _n AP 复合材料阻燃性能研究.....	32
3.1 C _n AP (n=12,14,16,18) 的制备	32
3.2 C _n AP (n=12,14,16,18) 的表征	34
3.3 Epoxy/C ₁₂ AP 复合材料的制备	37
3.4 Epoxy/C ₁₂ AP 复合材料阻燃性能的研究.....	37
3.5 Epoxy/mono-C ₁₂ AP 复合材料阻燃机理的研究	42
3.6 Epoxy/mono-C ₁₂ AP 复合材料冲击韧性的研究	46
3.7 mono-C ₁₂ AP 最佳添加量的讨论	47
3.8 本章小结.....	48

参考文献.....	49
第四章 C_nABP 阻燃剂的制备、表征及 Epoxy/C_nABP 复合材料性能研究.....	53
4.1 C_n ABP 阻燃剂的制备	53
4.2 C_n ABP 阻燃剂的表征	55
4.3 Epoxy/ C_n ABP 复合材料的制备	60
4.4 Epoxy/ C_n ABP 复合材料热稳定性的研究	61
4.5 Epoxy/ C_n ABP 复合材料阻燃性能的研究	67
4.6 Epoxy/mono- C_{12} ABP 复合材料阻燃机理的研究.....	74
4.7 Epoxy/mono- C_{12} ABP 复合材料阻燃剂分散性的研究	79
4.8 Epoxy/mono- C_{12} ABP 复合材料冲击韧性的研究.....	81
4.9 mono- C_{12} ABP 的最佳添加量的讨论	82
4.10 本章小结	82
参考文献	83
第五章 结论与展望	87
攻读硕士期间发表的论文.....	89
致谢.....	90

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库